

## Növények és trágyaanyagok foszfor-tartalmának meghatározása ammónium-molibdo-vanadátos módszerrel

THAMM FRIGYESNÉ, KRÁMER MIHÁLY és SARKADI JÁNOS

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

Az agrokémia területén a talajok, növények, szerves- és műtrágyák foszfortartalmának sorozatvizsgálatánál az utóbbi időben csaknem mindenütt kiszorították a klasszikus gravimetriás eljárásokat a fotometriás módszerek. A foszfortartalom ilyen meghatározására főleg a kék színű, redukált foszformolibdát- és a sárga színű molibdo-vanadát-komplex fényelnyelő-képességének mérésén alapuló módszerek alkalmasak.

Az ammónium-molibdo-vanadátos eljárásnak a régebben ismert és használt redukált ammónium-molibdátos eljárással szemben számos előnye van. Sokkal tágabb határok között méri a P-koncentrációt, mikro- és makromennyiségek is meghatározhatók vele. A reagens hozzáadása után a szín gyakorlatilag azonnal (5 percen belül) eléri teljes intenzitását és igen hosszú időn (heteken) keresztül állandó marad. A reagenskeveréket egy lépésben lehet adagolni, nem szükséges — mint a molibdén-kék módszernél — a redukálószer külön adni. Az eljárás hátránya viszont, hogy a sárga színű oldat fényelnyelésének pontos és gyors méréséhez drágább fotokoloriméter szükséges, mint a kék színű oldat méréséhez. Ez utóbbia fő oka annak, hogy bár Misson [19] már 1908-ban javasolta e módszert acélok foszfortartalmának meghatározására, szélesebb körben csak a 40-es években, KITSON és MELLON [15] alapvető munkája nyomán terjedt el. Utóbbiak ugyan elsősorban acélok foszfortartalmának meghatározásával foglalkoztak, munkájuk során azonban számos, a foszformeghatározásra általánosan érvényes módszertani vizsgálatot is végeztek.

A KITSON és MELLON által leírt módszer az agrokémia területén dolgozó kutatók figyelmét is felkeltette, s az 50-es évektől kezdve számos munka jelent meg, mely növényi anyagok [11, 18, 23, 25, 27, 28, 29], talajok [7, 13, 17, 18, 24, 31] és

műtrágyák [2, 3, 4, 5, 6, 10, 14, 20, 21] foszfortartalmának ammónium-molibdo-vanadátos meghatározását írja le, ill. a meghatározást egyszerűsíti [8, 9, 11, 16, 18, 23, 30]. Ennek ellenére szükségesnek tartottuk növényi anyagok és trágyák P-tartalmának meghatározására egyes kérdések (kénsavkoncentráció, Fe és  $\text{SiO}_2$  zavaró hatása) részletes megvilágítását és a laboratóriumi körülményeinknek megfelelő, kevesebb vegyszert és munkaidőt igénylő módszer kialakítását.

### Kísérleti rész

#### 1. A reagens összetétele, savtartalma

A mezőgazdasági termékek, mint pl. növényi anyagok, szerves trágyák, összetett műtrágyák összes foszfortartalmán kívül többnyire az anyag N- és K-tartalmát is meg kell határozni. Sorozatvizsgálatoknál ezért a P-meghatározást legcélszerűbb a Kjeldahl-feltárás törzsoldatából elvégezni [26]. Közismert, hogy a vizsgálandó anyag tulajdonságaitól, ill. a roncsolás körülményeitől függően az elroncsolt anyag törzsoldatának kénsavtöménysége elég tág határok között változhat, viszont a fotometrikus P-meghatározásokat az oldat savkoncentrációja kisebb-nagyobb mértékben befolyásolja. Bár a törzsoldatok azonos savkoncentrációját súlymérés vagy titrálás után külön sav vagy lúg adagolással be lehet állítani, sorozatvizsgálatoknál előnyt jelent, ha az előbb említett műveletek elhagyhatók, amennyiben a P-komplex képződése, ill. fényelnyelőképesége bizonyos határok között független a kénsavas közeg töménységétől.

KITSON és MELLON [15] megállapítása szerint a színes komplex csak 0,2 és 1,6 n savanyúságú közegben képződik. Ha a normalitás 0,2-nél kisebb, a foszfor mennyi-

ségétől függetlenül narancssárga színű lesz az oldat, ha 1,6-nál nagyobb, úgy szín egyáltalán nem fejlődik ki. KITSON és MELLON vizsgálataikat salétromsavas reagenssel végezték, s a meghatározáshoz legmegfelelőbbnek a 0,5 n savkoncentrációt találták. Munkájukban megemlítik azonban, hogy savkomponensként kénsavat is lehet alkalmazni, ebben az esetben a teljes színintenzitás 0,7 n savkoncentrációnál 5 percen belül jelenik meg.

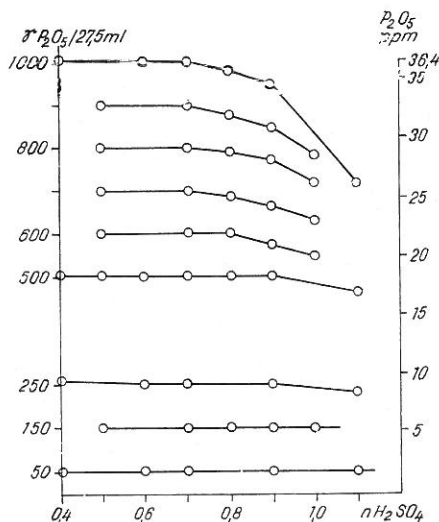
Ugyancsak az oldatok színképzéséhez szükséges savkoncentrációt vizsgálta PULSS [23] is. A meghatározásainál használt salétromsavas-kénsavas reagens 0,76–1,12 n között eredményezett állandó extinkcióértékeket. Más szerzők szerint [11, 25] a 0,5 n-től 10, ill. 20%-os savtartalombeli ingadozás engedhető meg.

Mint a fentiekből látható, az ammónium molibdo-vanadát-foszfor-komplex savtűrése tekintetében az irodalomban található adatok bizonyos mértékig eltérőek. Ennek egyik oka — feltehetően az —, hogy az egyes szerzők nem azonos összetételű reagensekkel dolgoztak. Ezt bizonyítják TÖRÖK és CSONKARÉTNÉ [28] vizsgálatai is, kik szerint a reagens összetétele is befolyásolja a savtűrést. Ezenfelül, amint ez az alábbiakban közöltekben kiténik, jelentős szerepe van a komplexképzésben részt vevő foszfor mennyiségének is.

Sorozatvizsgálatok esetében a kevesebb vegyszer felhasználása is fontos szempont. Az A.O.A.C. módszerkönyvében [22] leírt eljárás 20%-kal kevesebb ammónium-molibdátot és -vanadátot alkalmaz, mint a KITSON és MELLON által használt módszer. Mivel ennél a módszernél  $\text{HClO}_4$ -t használtak savkomponensként, ez utóbbi reagens kénsavtűrése nem állt adat rendelkezésünkre. Ezért látszott szükségesnek ennek kísérleti vizsgálata.

a) *Szerves (növényi) anyagok vizsgálata.* A növényi anyagok, ill. szerves trágyák vizsgálatakor a szokásos 1–10 g-os beméréskor, ill. 100–250 ml törzsoldat készítésekor a vizsgálandó törzsoldat  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalma általában 20–400 ppm ( $\text{mg/l} = \gamma/\text{ml}$ ) között ingadozik. A fotometrálishoz használt készülék érzékenységtől függően 2–4 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalmú oldat extinkciója már elég pontosan mérhető. Mivel sorozatvizsgálatoknál célszerű a színes oldatból előzőleg a K-t meghatározni (9), a vizsgálathoz legalább 25 ml, ill. 50–100  $\gamma$   $\text{P}_2\text{O}_5$ -t tartalmazó oldat szükséges. Ehhez úgy jutunk, hogy a molibdat-vanadát reagensből 25 ml-t adagolunk (buktató adagolóval, vagy jellel ellátott kémcsőben) és ehhez pipettázzuk a 2,5 ml vizsgálandó törzsoldatot.

Tehát a kénsavkoncentráció és a fényelnyelőkéesség közötti összefüggés vizsgálatára a reagens kénsavtartalmát, ill. a 2,5 ml vizes oldat foszfortartalmát úgy választottuk meg, hogy a 27,5 ml végtér-fogat savkoncentrációja 0,4–1,1 n, a  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalom pedig 50–1000  $\gamma$  között változzék. Az 50–150  $\gamma/27,5$  ml — azaz

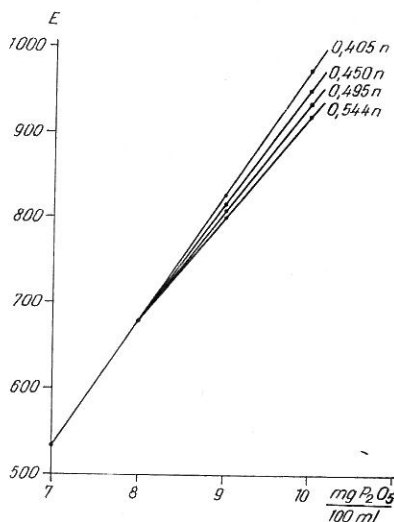


1. ábra  
A  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentráció változása és a „talált”  $\text{P}_2\text{O}_5$  összefüggése (reagens: módosított A. O. A. C.)

1,8–5,5 ppm —  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalmú színes oldatok extinkcióját Eppendorf-fotométeren 366 Hg nm színszűrővel, a 250–1000  $\gamma$  — azaz a 9–36 ppm —  $\text{P}_2\text{O}_5$ -t tartalmazó oldatokét pedig 405 Hg nm színszűrővel mértük. A 0,7 n koncentrációjú oldatok extinkcióértékeinek ismeretében kalibrációs görbét készítettünk, s az ennél kisebb és nagyobb normalitású oldatoknál mért extinkcióértékeknek megfelelő „talált”  $\text{P}_2\text{O}_5$  értékeket erről olvastuk le (1. ábra). Az ábrából látható, hogy a P-koncentráció növekedésével a foszforkomplex savvérsé-kenysége fokozódik. Míg 10 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$  körül — 0,4–0,9 normalitású közegben az extinkció gyakorlatilag állandó, addig 25 ppm felett már 0,7 n-nál töményebb savkoncentráció csökkenti az extinkciót.

Tapasztalataink szerint, ha 1 g növényi anyagot 10 ml cc. kénsavval (ill. 10 g eredeti nedves szerves trágyát 20 ml cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -val) ronesolunk, s a ronesolmányt

110 ml (ill. 200 ml) végtérfogatra hígítjuk, akkor a törzsoldat normalitása 2–3,3, ill. a színes oldatra számítva 0,2–0,3 között ingadozik. Ha a reagens kénsavtartalmát kb. 0,4 n-ra állítjuk be, akkor a roncsolás folyamán fellépő savkoncentráció ingadozása a mérési eredményeket nem befolyásolja. A K-lángfotometriás meghatározásánál EBERHARDT [9] vizsgálataival megegyezően, a savkoncentráció változása nem zavart.



2. ábra

A Lambert–Beer-törvény érvényessége a módosított A.O.A.C. módszerénél a reagens kénsavkoncentrációjától függően (Megjegyzés: Vakoldatként a 4 mg  $P_2O_5$ /100 ml koncentrációjú standard oldatot használtuk)

b) *Műtrágyák vizsgálata.* A műtrágyák kivonatainak és roncsolmányainak vizsgálatánál az A.O.A.C. módszerkönyvben [22] a műtrágyák összes  $P_2O_5$ -tartalmának meghatározására leírt eljárást kívántuk alkalmazni. Több szerző [2, 3, 10, 14] ezt a műtrágyák „felvehető” (víz-, citrát- és citromsavoldható) foszfortartalma mérésére is kiterjesztette, oly módon, hogy különböző savkeverékekkel a jelenlevő citrátot a színelőhívás előtt elroncsolta.

Kísérleteinkben a reagens savkomponenseként az eredeti perklor-sav helyett kénsavat adtunk. Változtatást jelentett az eredeti leíráshoz képest, hogy mi a műtrágyavizsgálati előírások szellemében, de közbeeső hígítás nélkül 2,0 ml-t vettünk ki a törzsoldatból, és így mintegy kétszer akkora volt a P-mennyiség. Ekkor azonban már kívül kerültünk a Lambert–Beer-törvény érvényességi határán, a kalib-

rációs görbe a P-tartalmakat növelve, ellaposodott. Ezt a hibát úgy küszöböltük ki, hogy a reagens kénsavtartalmát az eredeti 0,52 n-ről 0,4-ra csökkentettük (2. ábra).

A fotometriás módszer eredményeinek ellenőrzése céljából gravimetriás úton is meghatároztuk a műtrágyák  $P_2O_5$ -tartalmát, mégpedig a vizes kivonathoz az MSZ 6068 szerint  $Mg_2P_2O_7$ -ként, a citromsav- és kénsavoldható  $P_2O_5$ -tartalmat pedig az A.O.A.C. módszerkönyve alapján [22] kinolin-foszformolibdát-ként (CPM). A vizsgálathoz mindhárom oldat készítésénél ugyanazt a műtrágyát párhuzamosan mértük be, s a kapott törzsoldatokból párhuzamos meghatározásokat végeztünk. Az elemzések eredményeinek szórását variancia-analízissel értékeltük. (A számításokat Wellisch Péter útmutatásai alapján Száhm Teréz végezte, munkájukért e helyen mondunk köszönetet.) Az elemzés eredményeit az 1., 2. és 3. táblázat mutatja.

Amint az a 2. táblázatból is látható, a citromsavas kivonatokban a gravimetriás és fotometriás módszerek közötti különbség szignifikáns. Ez a különbség egyes esetekben eléri a 2,5% relatív hibát. Bár a 3. táblázatból — ahol az egyes műveletekből eredő hibaforrások mértékét, azaz a variancia-analízisekből számított s %-okat (CV-értékeket) tüntettük fel — kitűnik, hogy a CPM-módszer szórása szignifikánsan nagyobb, mint a vanadátsós módszeré, mégis, mivel standard módszerként általában a gravimetriás módszereket szokás elfogadni, olyan meghatározásoknál, amikor is 2,5% relatív hibánál nagyobb pontosság a követelmény, a citromsavas kivonatok  $P_2O_5$ -tartalmát gravimetriás módszerrel célszerű meghatározni. A vízben és kénsavban oldható P-nál a két módszer közötti eltérés nem haladja meg az 1,5% rel. hibát, ami gyakorlatilag még megengedhető. A 3. táblázatból az is látható, hogy a legnagyobb hibával a „bemérés” terhelt, ami mutatja, hogy a minták inhomogenitásából származó hiba nagyobb, mint az elemzési hiba. A gravimetriás és fotometriás eljárás pontossága között vizes, ill. kénsavas kivonatoknál nem tudtunk különbséget kimutatni. Míg a bemérés variációs együtthatója 3% körül volt, addig az elemzésnél csak a citromsavoldható  $P_2O_5$  gravimetriás meghatározás CV-je közelítette meg az 1%-ot, különben 0,5% alatt volt.

## 2. Zavaró ionok hatása a szín intenzitására

Növény-, talaj- és trágyavizsgálatoknál elsősorban a vas és a szilícium léphet fel zavaróan fotometriás meghatározási módszerek alkalmazásakor.

1. táblázat

Foszformútrágyák  $P_2O_5$ -tartalmának vizsgálata különböző kivonatokban, gravimetriás, ill. fotometriás eljárással

(1) Műtrágyák	(2) $P_2O_5$ tartalom %-ban								
	vízoldható			citromsavoldható			kénsavoldható		
	G	F	G—F	G	F	G—F	G	F	G—F
a) Szuperfoszfát	19,0	19,0	0,0	19,2	19,0	+0,2	26,0	26,1	—0,1
a) Szuperfoszfát	19,6	19,6	0,0	20,2	19,8	+0,4*	20,7	20,7	0,0
a) Szuperfoszfát	18,9	19,0	—0,1	19,9	19,5	+0,4*	22,4	22,2	+0,2*
a) Szuperfoszfát	19,5	19,3	+0,2***	19,8	19,6	+0,2	22,6	22,5	+0,1
a) Szuperfoszfát	12,6	12,5	+0,1	15,0	15,0	0,0	21,5	21,4	+0,1
b) Rhenánia-foszfát	0,1	0,1	0,0	20,7	20,7	0,0	24,4	24,5	—0,1
c) Dikalcium-foszfát	2,3	2,3	0,0	18,5	18,3	+0,2	26,9	26,6	+0,3**
d) Kettős műtrágya	13,2	13,2	0,0	19,2	18,8	+0,4*	21,6	21,3	+0,3**
d) Kettős műtrágya	3,9	4,0	—0,1	16,6	16,5	+0,1	17,1	17,1	0,0
d) Kettős műtrágya	4,7	4,8	—0,1	17,5	17,4	+0,1	18,1	18,0	+0,1
1—10. Átlag	11,4	11,4	0,0	18,7	18,5	+0,2***	22,1	22,0	+0,1

G = kinolinos módszer [22]; vízoldhatónál  $Mg_2P_2O_7$

F = fotometriás módszer

\* = Szignifikáns különbség  $P = 5\%$ -os val. szinten

\*\* = Szignifikáns különbség  $P = 1\%$ -os val. szinten

\*\*\* = Szignifikáns különbség  $P = 0,1\%$ -os val. szinten

2. táblázat

A fotometriás és gravimetriás P-meghatározások variancia elemzése

(1) Tényező	F. G.	(2) MQ — értékek		
		Vízoldható	Citromsavoldható	Kénsavoldható
a) Összes	79			
b) Műtrágya	9			
c) Bemérés	10	0,196***	0,694***	0,949***
d) Módszer	1	0,026	0,994***	0,421*
e) Műtrágya $\times$ Módszer	9	0,020***	0,028	0,056***
f) Bemérés $\times$ Módszer	10	0,005	0,016	0,006
g) Paralelek között	40	0,003	0,016	0,004

\* =  $P = 5\%$ -os szinten szignifikáns

\*\*\* =  $P = 0,1\%$ -os szinten szignifikáns

## 3. táblázat

A műtrágyák  $P_2O_5$ -tartalma vizsgálatát befolyásoló hibaforrások mértéke CV-ben (‰) kifejezve

(1) Művelet	(2) Vízoldható		(3) Citromsavoldható		(4) Kénsavoldható	
	G	F	G	F	G	F
a) Bemérés	2,96	2,59	2,96	3,45	3,11	3,15
b) Elemzés	0,56	0,40	0,88	0,39	0,24	0,33

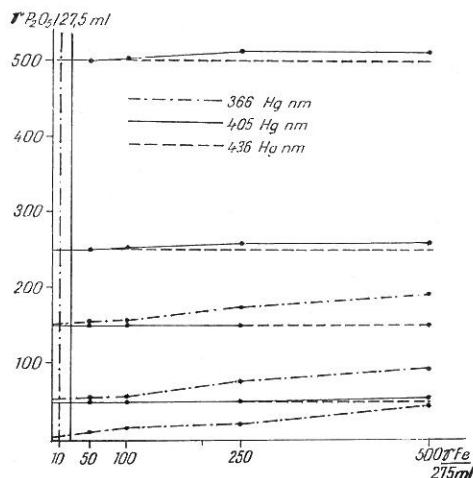
a) *Vas* — A vas zavaró hatását KITSON és MELLON, RAUTERBERG, GERICKE és KURMIES [11, 15, 25] és még sokan mások részletesen tanulmányozták. Megállapították, hogy főként a foszfortartalmaknál, 400 nm-nál kisebb fényáteresztő képességű színszűrőket alkalmazva kell jelentős eltérésekkel számolnunk. KURMIES [16] például úgy találta, hogy 366 nm-os színszűrővel dolgozva 0,2–4,0 ppm  $P_2O_5$  esetében 10 ppm  $Fe^{3+}$  már zavar. Megállapították azt is, hogy nagyobb hullámhosszon mérve a vas zavaró hatása csökken.

A vastartalom nagyságrendjének megállapítására megmértük búzaszem, kukoricacsutka, búzaszalma, istállótrágya és műtrágya kénsavas ronszolmányaiban, valamint műtrágyák vizes kivonataiban található vas mennyiségét. A vas meghatározását diszalicilat alakjában fotometriás módszerrel végeztük [1]. Vizsgálataink és az irodalmi adatok szerint [12], a növények vastartalma 0,1%-on aluli, az istállótrágyáé 0,5% körül, a műtrágya vizes kivonataiban 0,01%, míg a kénsavas ronszolmányában 0,3% körül van.

Mintáink vas- és foszfortartalmának ismeretében megvizsgáltuk a vasionok zavaró hatását. A foszfortartalmú oldatokhoz  $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ -standard oldatot adagoltunk növekvő mennyiségben és az így készült törzsoldatok aliquot részével végeztük el a vanadáts foszformeghatározást 0,4, 0,6, 0,8 és 1,0 n savkoncentrációt adó reagensekkel. A méréseket ugyancsak Eppendorf-fotométerrel, 405 és 436 Hg nm színszűrővel, ill. az 50–150  $\gamma$   $P_2O_5/2,5$  ml koncentrációjú oldatokat (szalmaronszolmányok) 366 Hg nm színszűrővel végeztük el. A kénsav koncentrációjának változása a vas zavaró hatását nem befolyásolta. Az irodalmi adatokkal egybehangzóan a vas zavaró hatása annál kisebb, minél nagyobb hullámhosszúságú színszűrővel dolgozunk. A 3. ábrán látható, hogy 366 nm-nál 25  $\gamma$ , 405 nm-nál 100  $\gamma$ , 436 nm-nál viszont még 500  $\gamma$  Fe sem zavar.

Sajnos a kis P-tartalmú anyagok (szalma stb.) meghatározásánál kénytelenek vagyunk a 366 nm-os színszűrővel dolgozni, azonban ezen anyagok csak olyan kevés Fe-t tartalmaznak (max. 10  $\gamma/2,5$  ml), hogy a zavaró hatás a kísérleti hiba mértékét nem haladja meg. Szénaronszolmánynál, ahol a  $P_2O_5:Fe$  arány igen tág, nem kell a zavaró hatástól tartani. Az istállótrágya nagy mennyiségű vasat tartalmazó ronszolmányainak foszfortartalma is magas (500–1000  $\gamma/2,5$  ml), s így a mérést 436 nm-nál a kalibrációs görbe meredeksége ellenére is megfelelő pontossággal lehet elvégezni. A műtrágyakivonatok és ronszolmányok esetében az igen nagy  $P_2O_5$ -koncentráció miatt a vas jelenléte nem zavar.

b) *Szilikát* — A szilikát ionok is sárga színeződést adnak a molibdo-vanadát reagenssel, a színeképződés azonban lassúbb és

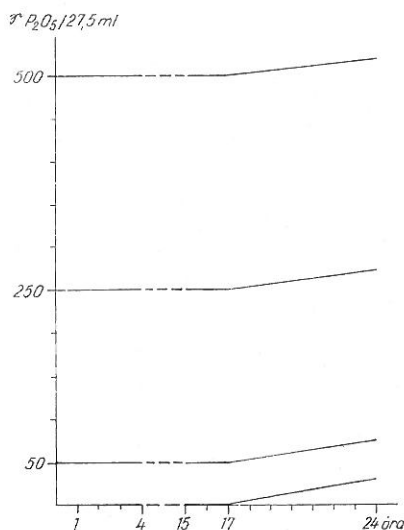


3. ábra

$Fe^{3+}$  zavaró hatása növényi anyagok  $P_2O_5$ -tartalmának méréséhez használt standard oldatnál, különböző hullámhossznál mérve. Függőleges vonalak: talált max.  $Fe^{3+}$ -tartalom.

gyengébb, mint a foszfát-ionokkal. Több óra alatt azonban ez olyan mértéket ölt, hogy a  $\text{SiO}_2$  jelenléte a P-meghatározást jelentősen zavarhatja. Ez különösen akkor okoz nehézséget, ha kevés  $\text{P}_2\text{O}_5$  mellett sok  $\text{SiO}_2$  van a vizsgálandó oldatban és ha csak több órával a színelőhívást követően fotometrálnak [11, 27].

Meghatározásainknál a szilikát zavaró hatása nem jelentkezett. Igaz ugyan, hogy a növényi anyagok és szerves trágyák  $\text{SiO}_2$  :  $\text{P}_2\text{O}_5$  aránya igen nagy lehet (pl.



4. ábra  
Ronesolás után visszasamaradt  $\text{SiO}_2$  zavaró hatása növényi ronesolmányok esetében

gabonaszalmánál 10–20-szoros, istállótrágyánál, komposztnál esetleg 100-szoros is), a kénsavas ronesolásnál azonban a minták  $\text{SiO}_2$ -tartalma pelyhes csapadék alakjában kiválik és a ronesolmányból szűréssel eltávolítható. A vizsgálatainknál számba jövő  $\text{SiO}_2$ -koncentrációk megállapítására a növényi minták  $\text{P}_2\text{O}_5$ -tartalmának megfelelő (50 – 500  $\gamma/2,5$  ml) oldatokhoz 10–100-szoros  $\text{SiO}_2$ -t tartalmazó oldatot adagoltunk. Ezeket az oldatokat laboratóriumainkban szokásos módon és ideig kénsavas-peroxidos ronesolásnak vetettük alá. A minták feltöltése és a kivált csapadék leszűrése után a törzsoldatokból a  $\text{P}_2\text{O}_5$ -, valamint az  $\text{SiO}_2$ -tartalmat is meghatároztuk. (Az  $\text{SiO}_2$  meghatározást 5%-os ammóniummolibdátal végeztük erősen savanyú közegben.) Ezekben az oldatokban a visszasamaradó  $\text{SiO}_2$ -tartalmat a vizsgált műtrágyára vonatkoztatva max. 0,04

%-nak találtuk. A talált  $\text{P}_2\text{O}_5$  mennyiségét az  $\text{SiO}_2$  ilyen koncentrációban 17 órán belül mérve nem befolyásolta (4. ábra). Az istállótrágya és növényi anyag ronesolmányok  $\text{SiO}_2$ -koncentrációja minden vizsgált esetben 0,04% alatt volt.

Ugyancsak megvizsgáltuk műtrágyák (szuperfoszfát) vizes kivonatainak  $\text{SiO}_2$ -tartalmát is. A kivonatok nagy részében egyáltalán nem, egyes minták esetében max. 0,14%  $\text{SiO}_2$ -tartalmat tudunk kimutatni. Vizsgálataink szerint a nagy mennyiségű foszfor mellett ilyen kis  $\text{SiO}_2$  mennyiség még 24 óra múlva sem fejt ki zavaró hatást.

### Ajánlott módszer

A fentiek alapján a meghatározások menetét az alábbiak szerint javasoljuk:

#### 1. Foszformeghatározás növényi anyagokból

##### 1.1 Reagens készítése:

A) 22,0 g ammóniummolibdátot (p. a.) kb. 1000 ml 60° C-os vízben oldunk. Az anyag feloldódása után lehűtjük az oldatot.

B) 1,1 g ammónium-m-vanadátot (p. a.) kb. 1000 ml forró vízben feloldunk. Lehűtés után 75 ml cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -t adunk hozzá állandó hűtés közben. Végül újból lehűtjük.

Az így elkészített A) és B) oldatot egy 5000 ml-es normál-lombikba mossuk át és desztillált vízzel jelig töltjük. Sötét üvegben hónapokig eltartható.

##### 1.2 Növényi minta törzsoldatának készítése:

1 g jól homogenizált anyagot eg-es gyorsmérlegen 100 ml-es, a nyakán 110 ml-nél körjellel ellátott Kjeldahl-lombikba mérünk. A mintát kis mennyiségű desztillált vízzel megnedvesítjük úgy, hogy ezzel a lombik nyakában tapadt részeket is leöblítsük. Majd adagoló segítségével 10 ml cc  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -t adunk hozzá. A ronesolást először 2 ml, majd 5–5 ml 30%-os (foszformentes) hidrogénperoxiddal segítjük elő. Lehűlés után deszt. vízzel felhígítjuk, s újból lehűlés után a lombikot a 110 ml-es jelig feltöltjük. A törzsoldatokat szükség szerint leszűrjük.

##### 1.3 Foszfor- és káliumtartalom meghatározása:

###### 1.31 Standard oldat készítése

105° C-on 2–3 órán át szárított  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p. a.-ból 2 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /ml koncentrációjú oldatot készítünk (1,917 g/500 ml).



Ebből a törzsoldatból a várható  $P_2O_5$ - ill.  $K_2O$ -tartalomnak megfelelően 0,02 mg — 2,8 mg  $P_2O_5/2,5$  ml koncentráció tartományon belül 5—6 tagú standard sort hígítunk. A standard sor minden egyes tagjához a törzsoldat aliquot részének bepipettázása után, 100 ml-ként, még 30 ml 10 n  $H_2SO_4$ -t adagolunk, majd deszt. vízzel jelig töltjük.

### 1.32 A szín előhívása

50 ml-es bő nyakú állólombikokba 25—25 ml vanadát-molibdát-kénsav reagens elegyet adagolunk. A reagenshez a vizsgálandó törzsoldatokból, ill. a standard-sorozat megfelelő tagjaiból 2,5 ml-t pipettázunk. A reagenst a vizsgálandó oldattal alaposan összekeverjük. 20 perces állás után mérhetünk.

A mintákból először a  $K_2O$ , tartalmat határozzuk meg lángfotométer segítségével, majd a P-komplex fényelnyelőképességét mérjük meg. (Eppendorf-fotométer esetén az 5,5 ppm és ennél alacsonyabb  $P_2O_5$  koncentrációjú színes oldatokat 366 Hg nm, 5,5 — 36 ppm  $P_2O_5$  koncentrációjú oldatokat pedig — a megfelelő standard tagokkal együtt — 405 Hg nm színszűrő segítségével mérjük.)

### 1.33 A foszfor- és káliumtartalom kiszámítása

A standard értékekhez tartozó extinkcióértékek, ill. galvanométer állások ismeretében kalibrációs görbét készítünk. A vizsgált oldatok  $P_2O_5$ - ill.  $K_2O$ -tartalmát az extinkcióértékek alapján erről a görbéről olvassuk le.

Mivel 1 g anyagot mértünk be, 110 ml-re töltöttük fel és ebből 2,5 ml-t használunk fel a meghatározásnál, a

$$P_2O_5\% = \frac{a \times 44 \times 100}{1000} = a \times 4,4$$

a = a görbéről leolvasott érték mg-ban.

A standard törzsoldat készítésénél be-mért 1,917 g  $KH_2PO_4$   $K_2O$ -ra számítva csak 1,328 mg  $K_2O/ml$  koncentrációjú. Ezt a számításnál vesszük figyelembe. Ezért a minta

$$K_2O\% \text{ tartalma} = \frac{a \times 0,664 \times 44 \times 100}{1000} =$$

$$= a \times 2,9216$$

Ahol a = a görbéről leolvasott érték mg-ban.

### 2. Szerves trágyák $P_2O_5$ - és $K_2O$ -tartalmának meghatározása

#### 2.1 Reagens készítése: lásd 1.1 pontban

#### 2.2 A trágyaminta törzsoldatának elkészítése:

10 g szerves (istálló-) trágyát szűrőpapírba csomagolva 500 ml-es Kjeldahl-lombikba mérünk be, majd 20 ml cc  $H_2SO_4$ -t adunk hozzá és foszformentes  $H_2O_2$  adagolásával addig ronesoljuk, míg az oldat már tovább nem színtelenedik. Lehűlés után 200 ml-es normál-lombikokba mossuk át és kihűlés után jelig töltjük.

2.3 A kálium és foszfortartalom meghatározása: az 1.3 pont szerint történik, csupán nagyobb hullámhosszú (Eppendorf-készüléknel 436 Hg nm) színszűrővel kolorimetralunk.

### 3. Műtrágyák $P_2O_5$ -tartalmának meghatározása

#### 3.1 Vízoldható $P_2O_5$ -tartalom meghatározása

##### 3.11 Reagens készítése:

A) 16 g ammóniummolibdátot (p. a.) kb. 400 ml 60° C-os vízben feloldunk, majd az oldatot lehűtjük.

B) 0,8 g ammónium-m-vanadátot (p. a.) kb. 400 ml forró vízben oldunk fel. Lehűtés után 45 ml cc  $H_2SO_4$ -t adunk hozzá. Újbóli lehűtés után 1000 ml-es normál-lombikba mossuk át, majd az A) oldatot is belemossuk a lombikba és deszt. vízzel jelig töltjük. Sötét üvegben hónapokig eltarthatjuk.

##### 3.12 Standard oldat készítése:

105° C-on szárított  $KH_2PO_4$  p.a.-ból 10 mg  $P_2O_5/ml$  töménységű törzsoldatot készítünk (pl. 4,7925 g/250 ml). Ebből a törzsoldatból 4-5-6-7-8-9 mg  $P_2O_5/2$  ml koncentrációjú standard tagokat hígítunk.

##### 3.13 A szín előhívása:

Az előírásnak megfelelően (pl. 5 g műtrágyát 200 ml deszt. vízzel 250 ml-es Stohmann-lombikban 30 percig rázatunk. Majd deszt. vízzel jelig töltjük és szűrjük) elkészített műtrágya törzsoldatból és a standard sorozat tagjaiból 2—2 ml-t pipettázunk 100 ml-es normál-lombikokba, majd kb. 10 ml deszt. vizet adunk hozzá. Ezután 25 ml reagens elegyet adagolunk és deszt. vízzel jelig töltjük. Alaposan összerázzuk. 30 perces állás után fotometrálnakjuk.

##### 3.14 A foszfortartalom meghatározása:

A fotométer skálájának 0 pontját a legalacsonyabb (4 mg  $P_2O_5/2$  ml) standard oldatra állítjuk be. A fotometrállás álta-

lában 430–470 nm között végezhető. Eppendorf-fotométernél a 405 + 436 Hg nm „fluorometrie” jelű speciális kombinált színszűrő bizonyult a legalkalmasabbnak. A vizsgálandó oldat  $P_2O_5$ -tartalmát a kalibrációs görbéről olvassuk le.

### 3.2 Citromsavoldható $P_2O_5$ -tartalom meghatározása

3.21 Reagens készítése: lásd 3.11 pontban

3.22 Standard oldat készítése:

5 mg  $P_2O_5$ /ml-es standard törzsoldatot készítünk (1,917 g  $KH_2PO_4$ /200 ml). Ebből a törzsoldatból 2–4,5 mg  $P_2O_5$ /2 ml koncentrációjú standardsort hígítunk, mely 5–6 tagból áll. Az oldás és hígítás 2%-os citromsav oldattal történik. A továbbiakban a 3.13 és 3.14 szerint járunk el.

### 3.3 Összes $P_2O_5$ -tartalom meghatározása:

3.31 Reagens készítése: lásd a 3.11 pontban.

3.32 Műtrágya törzsoldat készítése:

200 ml-es Kjeldahl-lombikba egypontos sággal bemérünk 5 g porított műtrágyát. Kb. 15 ml deszt. vízzel megnedvesítjük és 30 ml cc  $H_2SO_4$ -et adunk hozzá. Kb. 20 percig forraljuk. Amennyiben ez alatt az idő alatt nem tisztul ki az oldat, 5–5 ml-es  $H_2O_2$  (foszformentes!) részletekkel újból 10–10 percig forraljuk. Lehűlés után deszt. vízzel 250 ml-es normál-lombikokba mossuk át. Újbóli lehűlés után jelig töltjük és szűrjük.

3.33 Standard oldat készítése:

10 mg  $P_2O_5$ /ml-es standard törzsoldatból (lásd 3.13 pont) 4–9 mg  $P_2O_5$ /2 ml-es standard sorozatot hígítunk oly módon, hogy a törzsoldaton kívül még 100 ml-enként 20 ml 20 n  $H_2SO_4$ -t adagolunk a normál-lombikokba.

3.34 A szín előhívása, ill. a P-tartalom meghatározása: lásd 3.13 és 3.14 pont alatt.

Amennyiben egyes minták várható  $P_2O_5$ -tartalma a 22,5%-ot meghaladja, a meghatározáshoz 2 ml helyett 1 ml törzsoldatot használunk.

## Összefoglalás

Az ammónium-molibdo-vanadátos P-meghatározást növényi anyagok és szerves trágyák vizsgálatára alkalmaztuk. Megfelelő reagenssel dolgozva a közeg kénsvartartalma általában 0,4–0,7 n, kisebb (10 ppm alatti)  $P_2O_5$ -koncentrációknál

0,4–0,9 n között az extinkcióértéket nem befolyásolta. Így a törzsoldatok roncsolás közbeni kénssavvesztésére nem kell tekintettel lennünk, a N mellett a P és K is azonos törzsoldatból meghatározható.

Az A.O.A.C. módszerkönyvben előírt, a régebben általános reagensnél 20%-kal hígabb molibdo-vanadát-oldat 0,4 n kénssavas közegben 100 ppm  $P_2O_5$  meghatározására is alkalmas.

Műtrágyák viz., citromsav és kénssavoldható P-tartalma ily módon a  $Mg_2P_2O_7$ -es, valamint kinolin-foszfo-molibdátos meghatározásnál kisebb hibával, sorozatban gyorsan meghatározható. A vizsgálat körülményei között jelenlevő Fe és  $SiO_2$  mennyiségek az eredményeket mérhetően nem zavarták.

## Irodalom

- [1] BABKO, A. K. & PILIPENKO, A. T.: Kolorimetriás analízis. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1953.
- [2] BRABSON, J. A., JACOB, K. D., WILHIDE, W. D. & HOFFMAN, W. M.: Report on Phosphorus in Fertilizers. I. Photometric Determination of Water-soluble and Citrate-insoluble Phosphorus. J. Assoc. O. A. C. 42. 503–507. 1959.
- [3] BRABSON, J. A. & WILHIDE, W. D.: Direct Determination of Available Phosphorus in Fertilizers. Use of Sodium Chlorate to Destroy Citrate. J. Assoc. O. A. C. 42. 574–578. 1959.
- [4] BRAMMEL, W. S.: Spectrophotometric Method for the Direct Determination of Available Phosphorus in Fertilizers: Use of Dry Ashing to Destroy Citrate. J. Assoc. O. A. C. 48. 859–865. 1965.
- [5] BÜZÁS, L.-NÉ & VIGH, K.: Szuperfoszfát gyors és pontos elemzése. Magy. Kém. L. 20. 493–498. 1965.
- [6] DONALD, R., SCHWEHR, E. W. & WILSON, H. N.: Recent Advances in the Determination of Phosphate in Fertilizers. J. Sci. Food Agric. 7. 677–691. 1956.
- [7] DREWS, M.: Vergleichende Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Photo-Rex-Zinnchlorür- und Vanadat-Molybdat-Methode bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Laktatextrakt gärtnerischer, speziell gemüsebaulich genutzter Erden. Z. Pflernähr. Düng. 83. 64–67. 1958.
- [8] EBERHARDT, W.: Die technische Weiterentwicklung der Vanadat-Molybdat-Methode zur Schnellbestimmung der Phosphorsäure in pflanzlichen Substanzen. Landw. Forsch. 13. 303–307. 1960.
- [9] EBERHARDT, W.: Versuch zur beiläufigen Kaliumbestimmung in der Ammonium-Vanadat-Molybdat Lösung. Landw. Forsch. 14. 35–38. 1961.
- [10] GEHRKE, Ch. W. & JOHNSON, F. J.: Spectrophotometric Method for Direct Available  $P_2O_5$  in Fertilizers. J. Assoc. O. A. C. 42. 569–574. 1959.
- [11] GERICKE, S. & KURMIS, B.: Die kolorimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Ammonium-Vanadat-Molybdat und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse. Z. Pflernähr. Düng. 59. 235–247. 1952.
- [12] HONCAMP, F.: Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre. Springer. Berlin. 1931.
- [13] JACKSON, M. L.: Vanadomolybdophosphoric yellow color method in nitric acid system. Soil Chemical Analysis. 151–154. 1958.
- [14] JACOB, K. D. & HOFFMAN, W. M.: Phosphorus in Fertilizers: Direct Determination of Available Phosphorus. J. Assoc. O. A. C. 43. 478–498. 1960.
- [15] KITSON, R. E. & MELLON, M. G.: Colorimetric Determination of Phosphorus as Molybdivanado-



- phosphoric Acid. Ind. Eng. Chem. **16**, 379-383. 1944.
- [16] KURMIES, B.: Kolorimetrische Bestimmung kleinster Mengen Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat. Die Phosphorsäure, **15**, 64-72. 1955.
- [17] MANSARD, E.: Die kolorimetrische Bestimmung der laktatlöslichen Phosphorsäure im Boden mittels der Vanadat-Molybdat-Methode. Z. Pflernähr. Düng. **68**, 19-26. 1955.
- [18] MEL'ČER, R. A.: Kolorimetrieszkij metod foszfora v pocsvali i rasztienjah. Pocsvovedenie. (6) 103-106. 1960.
- [19] MISSON, G.: Colorimetrische Phosphorbestimmung im Stahl. Chem. Zeitung, **32**, 633. 1908.
- [20] MUNK, H.: Die Vanadat-Molybdat-Methode bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Ammonicitrat-Extrakt nach Petermann. Landw. Forsch. **13**, Sh. 90-91. 1960.
- [21] MUNK, H. & LÖSING, H.: Die Anwendung der Vanadat-Molybdat-Methode bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln. Landw. Forsch. **12**, 125-132. 1959.
- [22] Official Methods of Analysis of the A. O. A. C. Ed. 9. Washington, 1960.
- [23] PULSS, G.: Phosphatanalyse mit dem Molybdat-Vanadat-Reagens nach Kjeldahl-Aufschluss von Futtermitteln. Landw. Forsch. **14**, 38-42. 1961.
- [24] RALEIGH, N. C.: cit. in Agronomy 9. Methods of Soil Analysis, Part 2. Madison, Wisc. USA p. 1042. 1965.
- [25] RAUTERBERG, E.: Eine colorimetrische Makromethode zur Phosphorsäurebestimmung. Z. Pflernähr. Düng. **53**, 149-155. 1951.
- [26] SARKADI, J. & KRÁMER, M.: Növényi anyagok és szervesanyagok tápanyagtartalmának vizsgálata. I. Az összes N, P és K meghatározása. Agrokémia és Talajtan. **9**, 85-98. 1960.
- [27] SCHEFFER, F. & PAJENKAMP, H.: Phosphatbestimmung in Pflanzenaschen nach der Molybdän-Vanadin-Methode. Z. Pflernähr. Düng. **56**, 2-8. 1952.
- [28] TÖRÖK, L. & CSÖNKARÉTI, K.-NÉ: Adatok a foszfát-ion kolorimetrikus meghatározásához kompozitokban, vanadát-molibdát módszerrel. Agrokémia és Talajtan. **14**, 265-278. 1965.
- [29] TURYN, Z. & TYSZKIEWICZ, M.: O pewnej modyfikacji metody wanadynianowej oznaczania fosforu w materiale rolnym. Roczniki Gleboznawcze **14**, 85-90. 1964.
- [30] WEDLER, W.: Serienmässige P-Bestimmung in Pflanzensubstanzen. Z. Pflernähr. Düng. **110**, 1-2. 1965.
- [31] WENZEL, W.: Aufschluss des Bodens mit Salpetersäure und Überchlorsäure zur Bestimmung der Gesamt-Phosphorsäure im Boden unter Verwendung der Vanadat-Molybdat-Methode. Z. Pflernähr. Düng. **75**, 216-222. 1956.

Érkezett: 1967. június 22.

## The Determination of the Phosphorus Content of Plants and Organic and Mineral Fertilizers with the Ammonium-Molybdo-Vanadate Method

B. THAMM, M. KRÁMER and J. SARKADI

Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

### Summary

The method using ammonium-molybdo-vanadate was employed in testing plants and organic and mineral fertilizers. We studied the sulphuric acid tolerance of the phosphorus complex (Figure 1) as well as the disturbing effect of iron (Figure 3) and  $\text{SiO}_2$  (Figure 4). If the reagent suggested by us is used, the extinction value is generally not affected by the sulphuric acid content of the medium between 0.4 and 0.7 N and with  $\text{P}_2\text{O}_5$  concentrations of below 10 ppm between 0.4 and 0.9 N. Thus the sulphuric acid losses of the standard solutions occurring during the disintegration need not to be taken into consideration, and besides of N, P and K can also be determined from the same standard solution.

In testing fertilizers we employed the method suggested in the method book of the A.O.A.C. and we used sulphuric acid as acid component. This photometric method was compared with the gravimetric method using  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  or quinoline phosphorus molybdate. The results of the analysis were compared with variance analysis (Tables 1, 2 and 3). According to this the P

content of fertilizers can be determined with the photometric method in large series within a short period of time and yet the inaccuracy will be below that encountered when employing the gravimetric methods.

Under the circumstances of our studies the results were not appreciably affected by the quantities of Fe and  $\text{SiO}_2$  present.

When determining the total P content of plants and organic fertilizers 2.5 ml of the sulphuric acid containing standard solution is added to 25 ml of the reagent (containing 4.4 g of ammonium molybdate, 0.22 g of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  and 15 ml of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  per litre). First the  $\text{K}_2\text{O}$  content is determined with a flame photometer in 27.5 ml of the coloured solution, then the solutions containing 1 to 1.5 ppm of  $\text{P}_2\text{O}_5$  are tested by photometry at 366 nm, those containing 2 to 20 ppm of  $\text{P}_2\text{O}_5$  at 405 nm and the digested materials of organic fertilizers containing 10 to 40 ppm of  $\text{P}_2\text{O}_5$  at 436 nm.

With the aqueous and citric acid extracts of mineral fertilizers as well as

when the fertilizers were decomposed with sulphuric acid 2 ml of the standard solution is pipetted into a normal flask of 100 ml (= 4 to 10 mg of  $P_2O_5$ ) and then approximately 10 ml of distilled water and 25 ml of reagent (containing 16 g of ammonium molybdate, 0.8 g of  $NH_4VO_3$  and 45 ml of concentrated  $H_2SO_4$  per litre) are added. Finally the solution is topped up to the mark, thoroughly mixed and after a resting period of 20 minutes it is tested by the photometric method between 430 and 470 nm (with Eppendorf's photometer with a combined colour filter of 405 + 436 nm).

*Table 1.* Determination of the  $P_2O_5$  content of phosphorus fertilizers in various extracts with gravimetric and photometric methods. (1) Fertilizers. *a)* superphosphate, *b)* rhenania-phosphate, *c)* dicalcium-phosphate, *d)* conlex fertilizer. (2)  $P_2O_5$  content in per cent: water soluble, citric acid soluble and sulphuric acid soluble. G = quinoline-method, in the case of water solubility  $Mg_2P_2O_7$ ; F = photometric method. Significant difference: \* :  $P = 5\%$ , \*\* :  $P = 1\%$ , \*\*\* :  $P = 0.1\%$ .

*Table 2.* Variance analysis of photometric and gravimetric P determinations. (1)

Factor. *a)* total, *b)* fertilizer, *c)* measuring, *d)* method, *e)* fertilizer  $\times$  method, *f)* measuring  $\times$  method, *g)* among parallels. (2) MQ values: water soluble, citric acid soluble, sulphuric acid soluble.

*Table 3.* The degree of error sources expressed in CV (s%) influencing the determination of the  $P_2O_5$  content in fertilizers. (1) Operation. *a)* measuring, *b)* analysis, (2) Water soluble. (3) Citric acid soluble. (4) Sulphuric acid soluble.

*Figure 1.* Correlation between the change in the  $H_2SO_4$  concentration and the „found”  $P_2O_5$  (reagent: modified A.O.A.C.).

*Figure 2.* The validity of the Lambert-Beer law as affected by the  $H_2SO_4$  concentration of the reagent if the modified A.O.A.C. method is used. (Note: a standard solution of 4 mg  $P_2O_5$ /100 ml concentration was used as control.)

*Figure 3.* The disturbing effect of  $Fe^{3+}$  determined at various wave-length in the standard solution used for the measurement of the  $P_2O_5$  content of plant materials. Vertical lines: maximum  $Fe^{3+}$  content detected.

*Figure 4.* The disturbing effect of  $SiO_2$  left behind after decomposition in the case of digested plants.

## Anwendung der Ammonium-molybdo-vanadat Methode bei der Phosphorgehaltbestimmung der Pflanzen und Düngemittel

B. THAMM, M. KRÁMER und J. SARKADI

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

### Zusammenfassung

Die Ammonium-molybdo-vanadat Methode wurde bei der Untersuchung von Pflanzen und Düngemitteln angewendet. Es wurde die Säurebeständigkeit des Phosphorkomplexes (Abb. 1.), sowie die Einwirkung von Eisen (Abb. 3.) und  $SiO_2$  (Abb. 4.) auch studiert. Das hier vorgeschlagene Reagens angewendet werden die Extinktionswerte zwischen 0,4–0,7 N, bzw. bei  $P_2O_5$  Konzentrationen unter 10 ppm zwischen 0,4–0,9 N vom Schwefelsäuregehalt des Mediums nicht beeinflusst. So kann der während der nassen Veraschung auftretende Schwefelsäureverlust ausser Acht gelassen werden. Dabei kann ausser Stickstoff auch Phosphor und Kalium aus derselben Stammlösung bestimmt werden.

Bei der Untersuchung von Mineraldüngern wendeten wir die in dem Metho-

denbuch der A.O.A.C. vorgeschlagene Bestimmungsmethode an, nur wurde als Säurekomponent Schwefelsäure eingesetzt. Die photometrische Bestimmung wurde dann mit den gravimetrischen  $Mg_2P_2O_7$  und Chinolinphosphormolybdat Methoden verglichen, und mit Hilfe der Varianzanalyse ausgewertet (Tab. 1., 2. und 3.). So war zu beweisen, dass der Phosphorgehalt der Mineraldünger in Serienuntersuchungen photometrisch mit einem geringeren Fehler zu bestimmen ist, als gravimetrisch.

Die eventuell anwesenden Fe- und  $SiO_2$ -Mengen störten bei den Bestimmungsbedingungen nicht.

Bei der Phosphorsäurebestimmung von Pflanzen und Stallmist wurde zu 25 ml Reagens (welches 4,4 g Ammoniummolybdat, 0,22 g Ammonium-meta-vanadat

und 15 ml cc.  $H_2SO_4$  pro Liter enthält) 2,5 ml schwefelsäurehaltige Stammlösung (0,2 — 0,3 N) zugefügt. In der gefärbten Lösung wurde erst der  $K_2O$ -Gehalt flammenphotometrisch bestimmt und danach bei den 1 — 5 ppm  $P_2O_5$ -haltigen Lösungen bei 366 nm, bei denjenigen von 5 — 20 ppm  $P_2O_5$ -Gehalt bei 405 nm und bei denjenigen von 10 — 40 ppm  $P_2O_5$ -Gehalt (Stallmistaufschlüsse) bei 436 nm der Phosphorgehalt photometrisch festgestellt.

Aus den Wasser- und Zitronensäureauszügen bzw. schwefelsäurehaltigen Aufschlüssen der Mineraldünger wurden je 2 ml (= 4 — 10 mg  $P_2O_5$ ) in einen 100 ml Messkolben pipettiert, ungefähr 10 ml dest. Wasser und 25 ml Reagens (welches 16 g Ammoniummolybdat, 0,8 g  $NH_4VO_3$  und 45 ml cc.  $H_2SO_4$  pro Liter enthält) hinzugefügt, bis zur Marke aufgefüllt, gründlich geschüttelt und nach 20 Minuten zwischen 430 — 470 nm photometriert (beim Eppendorf-Photometer wurde mit einem kombinierten Filter von 405 + 436 nm gemessen).

Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Konzentrationsänderung der Schwefelsäure und des gefundenen  $P_2O_5$ -Gehaltes. (Abgeändertes A.O.A.C.-Reagens.)

Abb. 2. Gültigkeit der Lambert-Beer'schen Regel bei der abgeänderten A.O.A.C.-Methode als Funktion des Schwefelsäuregehaltes des Reagens. (Bemerkung: Als Blindlösung wurde die 4 mg  $P_2O_5$ /100 ml enthaltende Standardlösung verwendet.)

Abb. 3. Störungseffekt der  $Fe^{3+}$ -Ionen im Falle von  $P_2O_5$ -Standardlösungen (bei Pflanzenaufschlüssen angewendet) bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. (Senkrechte Linien: gefundener maximaler  $Fe^{3+}$ -Gehalt.)

Abb. 4. Störungseffekt des nach der Veraschung zurückgebliebenen  $SiO_2$ -Gehaltes bei Pflanzenaufschlüssen.

Tab. 1. Untersuchung des  $P_2O_5$ -Gehaltes bei verschiedenen Mineraldüngerauszügen mit gravimetrischer bzw. fotometrischer Methode. (1) Mineraldünger: a) Superphosphat; b) Rhenaniaphosphat; c) Dikalziumphosphat; d) Mineraldüngermischung; (2)  $P_2O_5$ -Gehalt in %: wasserlöslicher, zitronensäurelöslicher, schwefelsäurelöslicher. G = Chinolinphosphormolybdat-Methode, bei wasserlöslichem  $P_2O_5$ -Gehalt  $Mg_2P_2O_7$ . F = fotometrische Methode. GD.: \*P = 5%, \*\*P = 1%, \*\*\*P = 0,1%.

Tab. 2. Varianzanalyse der photometrischen und gravimetrischen Methode. (1) Faktor: a) Gesamt, b) Mineraldünger, c) Einwaage, d) Methode, e) Mineraldünger  $\times$  Methode, f) Einwaage  $\times$  Methode, g) Parallele; (2) MQ-Werte: wasserlöslich, zitronensäurelöslich, schwefelsäurelöslich.

Tab. 3. Untersuchung der bei der Analyse des Mineraldünger- $P_2O_5$ -Gehaltes auftretenden Fehlerquellen in CV (s%) ausgedrückt. (1) Arbeitsphase, a) Einwaage b) Analyse; (2) wasserlöslicher; (3) zitronensäurelöslicher; (4) schwefelsäurelöslicher  $P_2O_5$ -Gehalt.

## Пименение аммонийно-молибдо-ванадатного метода для определения фосфора в растениях и удобрениях

Б. ТАММ, М. КРАМЕР и Я. ШАРКАДИ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

### Резюме

Для изучения растительного материала и удобрений применяли аммонийно-молибдо-ванадатный метод. Изучали как фосфорный комплекс переносит серную кислоту (Рис. 1), а также мешающее влияние железа (Рис. 3) и кремневой кислоты (Рис. 4).

При работе с предложенным нами реактивом серная кислота в концентрации 0,4—0,7 н. или, для величин  $P_2O_5$  ниже 10 мг/кг в концентрации между 0,4—0,9 н, не влияет на величину экстинкций.

Так, во время сжигания нет необходимости принимать во внимание потерю сер-

ной кислоты основных растворов; наряду с азотом из одних и тех же основных растворов можно определить Р и К.

Для исследований минеральных удобрений применялся метод, рекомендованный в методическом пособии (22), где в качестве кислотного компонента давалась серная кислота. Этот фотометрический метод сравнивался с  $Mg_2P_2O_7$  — методом или с кинолинофосформолибдатным гравиметрическим методом. Полученные данные сравнивались методом вариационного анализа (Табл. 1, 2, 3). Установили, что серийное определение содержания фос-

фора в минеральных удобрениях гораздо быстрее, даже с меньшей погрешностью по сравнению с гравиметрическим методом, можно проводить фотометрическим путем.

В наших условиях количество присутствующих железа и кремневой кислоты не оказывало влияние на измерение.

Для определения фосфора в растительном материале и органических удобрениях (навоз) к 25 мл реагента (который содержал на 1 л 4,4 г молибдата аммония, 0,22 г  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и 15 мл сс  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) прибавляли 2,5 мл основного серноокислого раствора. Из цветного раствора объемом 27,5 мл сначала при помощи пламенного фотометра определяли содержание  $\text{K}_2\text{O}$ , затем растворы, содержащие 1—5 мг/кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  фотометрировали при 366 содержащих 5—20 мг/кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 405 н. м., а растворы, полученные после озоления органических удобрений, содержащие 10—40 мг/кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  фотометрировали при 436 н. м.

Из водных и лимоннокислых вытяжек минеральных удобрений, а также из растворов, получившихся при сжигании серной кислотой, пипеткой берётся 2 мл основного раствора и переносится в 100 мл колбу (4—10 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) затем добавляется 10 мл дистиллированной воды и 25 мл реактива (16 гр молибдата аммония, 0,8 г  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и 45 мл сс  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) доливается до черты, основательно встряхивается и затем, после 20-ти минутного стояния, фотометрируется с применением фильтров 430 и 470 н. м. (для фотометра Еppendorf применялись комбинированные фильтры 405 + 436 н. м.).

**Табл. 1.** Определение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в различных вытяжках фосфорных минеральных удобрений гравиметрическим и фотометрическим методами. (1) Минеральное удобрение. а) суперфосфат. б) ренанифосфат. с) дикальцийфосфат. д)

двойное минеральное удобрение. (2) Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в %: воднорастворимого, растворимого в лимонной кислоте, растворимого в серной кислоте. г) Хинолиновый метод, при воднорастворимом  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , F = фотометрический метод. Сигнификантные разницы: x: P = 5%. xx: P = 1%. xxx: P = 0,1%.

**Табл. 2.** Вариационные обозначения фосфора, определенного фотометрическим и гравиметрическим путем. (1) Фактор. а) всего. б) минеральное удобрение. с) навеска. д) метод. е) минеральное удобрение x метод. ф) навеска x метод. г) параллель. (2) Значение MQ: воднорастворимого, растворимого в лимонной кислоте, растворимого в лимонной кислоте, растворимого в серной кислоте.

**Табл. 3.** Размер погрешности влияющей на определение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в с V% (s%) (1) метод. а) навеска, б) обозначение. (2) Воднорастворимый. (3) Растворимый в лимонной кислоте. (4) Растворимый в серной кислоте.

**Рис. 1.** Связь между изменением концентрации серной кислоты и величиной найденной  $\text{P}_2\text{O}_5$  (реактив: усовершенствованный А. О. А. С.).

**Рис. 2.** Справедливость закона Lambert—Beer при усовершенствованном методе А. О. А. С. в зависимости от концентрации серной кислоты. (Замечание: для каждой холостой пробы использовали стандартный раствор концентрацией 4 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$  /100 мл.)

**Рис. 3.** Мешающее влияние  $\text{Fe}^{3+}$  при использовании стандартного раствора для измерения содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  при различных длинах волн в растительном материале. Вертикальная ось: максимальное содержание найденного  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Рис. 4.** Мешающее влияние оставшегося  $\text{SiO}_2$  в случае сжигания растений.